

CIG 212705

09/048,795



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 2月27日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第063952号

出 願 人

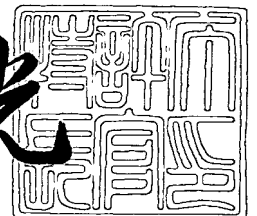
Applicant (s):

キヤノン株式会社

1998年 4月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平10-3030990

【書類名】 特許願

【整理番号】 3695026

【提出日】 平成10年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 1/00  
C03C 3/00

【発明の名称】 フッ化物結晶の製造装置及び製造法並びにルツボ

【請求項の数】 16

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県取手市白山7丁目5番16号株式会社オプトロン  
内

【氏名】 市崎 敏夫

【特許出願人】  
【識別番号】 000001007  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】  
【識別番号】 100088096  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 福森 久夫  
【電話番号】 03-3261-0690

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 平成 9年特許願第 81624号  
【出願日】 平成 9年 3月31日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 007467  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9703882

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ化物結晶の製造装置及び製造法並びにルツボ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料にスカベンジャーを添加し、原料精製を行なう工程において、原料精製に用いるルツボを複数に分割し多段にしたことを特徴とするフッ化物結晶の製造装置。

【請求項 2】 前記ルツボの側壁部にガス抜き穴を設けたことを特徴とする請求項 1 に記載のフッ化物結晶の製造装置。

【請求項 3】 側壁部にガス抜き穴を少なくとも 2 以上有することを特徴とするルツボ。

【請求項 4】 底面中心部に接続穴を有するルツボであって、側壁部にガス抜き穴を少なくとも 2 以上有することを特徴とするルツボ。

【請求項 5】 前記ガス抜き穴の直径は 1 ～ 5 mm であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載のルツボ。

【請求項 6】 前記接続穴の直径は 1 ～ 5 mm であることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のルツボ。

【請求項 7】 前記ガス抜き穴の面積は前記接続穴の面積よりも小さいことを特徴とする請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のルツボ。

【請求項 8】 前記ガス抜き穴は前記ルツボ中心軸に対して点対称であることを特徴とする請求項 3 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のルツボ。

【請求項 9】 前記ルツボは底面を有する円筒であることを特徴とする請求項 3 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のルツボ。

【請求項 10】 前記ルツボの内径は 250 mm 以上であることを特徴とする請求項 3 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のルツボ。

【請求項 11】 前記ルツボは原料を積載する領域を有することを特徴とする請求項 3 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のルツボ。

【請求項 12】 請求項 3 又は 4 に記載のルツボを複数重ねて得られる領域は原料を積載する領域であり、かつ接続穴が存在しないルツボを最下段に有することを特徴とする多段式のルツボ。

【請求項 13】 請求項 11 または 12 に記載のルツボを用いて、フッ化カルシウム結晶を製造することを特徴とする結晶製造法。

【請求項 14】 請求項 3～11 のいずれか 1 項に記載のルツボを有することを特徴とする結晶製造装置。

【請求項 15】 請求項 12 に記載の多段式のルツボを有する結晶製造装置。

【請求項 16】 複数のルツボがガスの通過するすき間を介して多段に重ねられたことを特徴とするルツボ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、真空紫外域から遠赤外域までの広い波長範囲において用いられる各種光学素子、レンズ、窓材、プリズム等に好適なフッ化物結晶の製造装置に関するものである。特に、エキシマレーザー用の大口径レンズ（口径 250 mm 以上）等の光学物品に用いられるフッ化物結晶の製造装置に関する。

【0002】

【従来技術】

エキシマレーザーは、紫外域で発振する唯一の高出力レーザーとして注目されており、電子産業や化学産業やエネルギー産業において応用が期待されている。

【0003】

具体的には金属、樹脂、ガラス、セラミックス、半導体等の加工や化学反応等に利用されている。

【0004】

エキシマレーザー光を発生する装置はエキシマレーザー発振装置として知られている。チャンバー内に充填された Ar, Kr, Xe, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>等のレーザーガスを電子ビーム照射や放電等により励起状態にする。励起された原子は基底状態の原子と結合して励起状態でのみ存在する分子を生成する。この分子がエキシマと呼ばれるものである。エキシマは不安定な為、直ちに紫外光を放出して基底状態に落ちる。これをボンドフリー遷移というが、この遷移によってえられた紫外

光を一对のミラーで構成される光共振器内で増倍してレーザー光として取り出すものがエキシマレーザー発振装置である。

## 【0005】

エキシマレーザー光の中でもKrFレーザーやArFレーザーはそれぞれ波長が248nmの光、又は193nmといった真空紫外域とよばれる波長域の光であり、光学系にはこうした波長域の光の透過率が高いものを用いなければならない。このような光学系に適した硝材として、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化バリウム、フッ化ネオジウム、フッ化リチウム、フッ化ランタン等のフッ化物が知られている。

## 【0006】

以下、蛍石とよばれるフッ化カルシウム（化学量論比で示すと $\text{CaF}_2$ ）を例に挙げて、従来のフッ化物結晶の製造方法について述べる。

## 【0007】

従来のフッ化物結晶の製造方法として、例えば、特開平4-349199号公報、特開平4-349198号公報に記載された方法がある。それを簡単に述べると、化学合成でつくられた高純度粉体原料をそのまま溶融させた場合、嵩比重の関係で目減りが激しくなるので、結晶成長炉に高純度原料を入れる際にはレット状になったものを使用するというものである。以下に、本発明者が本発明に至るまでに得た知見を述べる。

## 【0008】

図11は、本発明者がまず先に行ったフッ化物結晶の製造方法を示す概念図である。

## 【0009】

まず工程S1では粉末原料を用意して、工程S2でこれを容器にいれて溶融した後冷却する。工程S3では固化した塊をステンレス製の粉砕機で粉砕する。その後工程S4では、粉砕された塊を結晶成長用のルツボに入れて溶融した後徐冷して結晶を成長させて蛍石ブロックを作製する。

## 【0010】

ここで、工程S2は、工程S4において溶融する前と溶融する後との嵩密度の

変化を少なくする為になされる工程であり、また、原料中の不純物を除去する工程でもある。

【0011】

また、工程2及び4においては、原料 ( $\text{CaF}_2$ ) が水分等と反応して生成した  $\text{CaO}$  やもともと原料中に存在する不純物を除去するために、金属のフッ化物であるスカベンジャーを加える。例えば、 $\text{ZnF}_2$  のスカベンジャーは  $\text{CaO}$  と反応して  $\text{CaF}_2$  とし、自らは  $\text{ZnO}$  等として結晶熔融時に除去されるものである。この結果、不純物としての  $\text{CaO}$  は除去され、透過率特性の優れたフッ化物結晶が得られる。

【0012】

こうして得られたフッ化物結晶ブロックは、所望の厚さに切断され、所望のレンズ形状等に加工成形され光学物品として使用される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者が、より一層透過率の高いフッ化物結晶を得るための製造条件等を検討する中で、ルツボ構造が成長した結晶の光学特性に大きく影響することを見い出した。

【0014】

即ち、精製工程で用いる従来のルツボ構造と最終的に得られる結晶の透過率との関係を鋭意検討した結果、ルツボ形状によっては原料中の不純物やスカベンジャーの反応生成物が微量ではあるもののルツボ内部に残留し外部に排出されないことが分かり、これらの不純物が最終的な結晶の光学特性を低下させ、また光学部品間のバラツキをも生じさせることが分かった。

【0015】

また、結晶成長工程においては、精製したブロックを粉砕等して成長炉のルツボに入れる必要があり、粉砕により嵩密度が低下し、所望の結晶を得るためにはより大きなルツボが必要となるとともに、粉砕工程が必要なことから生産性が悪いものであった。また、粉砕時には微量の不純物が混入してしまい、これにより結晶の透過率が低下するといった問題もあった。

【0016】

本発明は、これらの知見に基づき、その問題を解決すべく鋭意検討して完成に至ったものであり、結晶中に残留する不純物やスカベンジャー等を効率良く除去し、透過率の高いフッ化物結晶を製造し得るフッ化物結晶の製造装置を提供することを目的とする。

【0017】

また、本発明は、生産性の高いフッ化物結晶の製造装置を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明のフッ化物結晶の製造装置は、原料にスカベンジャーを添加し、原料精製を行なう工程において、精製炉に用いるルツボを複数に分割し多段にしたことを特徴とする。

【0019】

本発明のルツボは、側壁部にガス抜き穴を少なくとも2以上有することを特徴とする。

【0020】

また、本発明の他のルツボは、底面中心部に接続穴を有するルツボであって、側壁部にガス抜き穴を少なくとも2以上有することを特徴とする。

【0021】

さらに、本発明のルツボは、上記ルツボを複数重ねて得られる領域は原料を積載する領域であり、かつ接続穴が存在しないルツボを最下段に有することを特徴とする。

【0022】

更にまた、本発明のルツボは、複数のルツボがガスの通過するすき間を介して多段に重ねられたことを特徴とする。

【0023】

本発明の結晶製造法は、上記本発明のルツボを用いて、フッ化カルシウム結晶を製造することを特徴とする。



【0024】

また、本発明の結晶製造装置は上記本発明のルツボを有することを特徴とする。  
また、上記多段式のルツボを有することを特徴とする。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明の大口径のフッ化物結晶（口径250mm以上）の製造装置の精製炉を図2に示し、そのルツボの詳細を図1に示す。なお、本発明は、口径が250mm以上のフッ化物結晶の製造に限るものではない。又、500mm程の口径を有する非常に大口径のフッ化物結晶の製造に適している。

【0026】

図2において、201は精製炉のチャンバーであり、真空排気系に接続されている。202は断熱材、203はヒーター、204はルツボである。

【0027】

本発明の精製炉用のルツボは、図1(a)、(b)に示すように、複數に分割され、多段に積層されたものである。100はルツボ本体、101は原料の蒸発を防止するために設けられた蓋である。ルツボの段数は、図1の例では3段であるが、必要に応じて2段、あるいは4段以上でもよい。又、ルツボ本体100と蓋101の表面全域には微妙な凹凸があり、蓋101がルツボ本体100を覆っても、ルツボ本体は完全密閉されない。また、隣接するルツボ間にも同様に、ガスの通過を許容しうる微小すき間が形成されている。

【0028】

本発明に用いられる各段のルツボの大きさは、必要とされるフッ化物結晶の大きさに依存して定められる。例えば、露光装置用のレンズの場合は、口径が250mm～500mm、厚さが10mm～100mm程度の結晶を必要とするため、ルツボの内径を250mm～550mm、内部高さを30mm～300mm程度とするとよい。また、薄い結晶が必要な場合には、内部高さを10mm～50mmとしてもよく、より小さな口径の結晶が必要な場合は250mmより小さく、例えば80mm～100mmとすることもできる。

【0029】

本発明において、より好ましくは、各段のルツボの内部高さは、原料が溶融したときの高さが50mm以下となるように、原料の形態に応じて決めるのが好ましい。

## 【0030】

溶融状態での高さが50mm以下になると、結晶の内部に残留しやすいスカベンジャーの金属元素や酸素等の不純物が効率よく外部に排出され、結晶中のこれら不純物濃度を一層低下させることができる。

## 【0031】

また、多段にすることにより、一度に多段の数だけ所望の大きさの結晶が得られることになり、生産性が向上する。さらに、次工程の成長炉ルツボにそのまま入る大きさにすることにより、そのまま成長炉ルツボに充填するだけでよいため、粉碎の必要はなくなり生産性が向上する。

## 【0032】

図1(b)のルツボは、各段のルツボ側面にガス抜き穴102を設けたものである。図1(a)の構造では、スカベンジャー等の不純物ガスは、重ね合わせたルツボ同士、あるいはルツボと蓋とのすき間から外部に逃散するが、図1(b)の構造では、主にガス抜き穴102から放出される。ガス抜き穴102を設けることにより、不純物ガスの放出が容易となり、一層高純度の結晶を得ることができる。なお、ガス抜き穴102の大きさは、1~5mmφが好ましく、ルツボ側壁の対称の位置に穴を設けるのが好ましい。

## 【0033】

以下、本発明の製造装置について、フッ化物としてのフッ化カルシウム結晶の製造方法について説明する。図6は、製造工程のフローチャートである。

## 【0034】

(原料の用意)

フッ化物原料としては、蛍石原石又は合成フッ化物原料があるが、本発明においては後者を用いることが望ましい。

## 【0035】

(混合工程)

フッ化カルシウム原料とスカベンジャーとを混合する。このとき、フッ化カルシウムとスカベンジャーとを容器にに入れてこの容器を回転させて混合するとよい。スカベンジャーとしては、フッ化カドミウム、フッ化鉛、フッ化亜鉛、フッ化ビスマス、フッ化ナトリウム、フッ化リチウムなどが用いられるが、成長させるフッ化物より酸素と結合し易く、合成フッ化物原料中に混じっている酸化物と反応して除去することができる物質であること、高純度が得られること、極微量残留しても光学特性に影響を与えないものが選択される。とりわけフッ化亜鉛やフッ化ビスマスが望ましいものである。

## 【0036】

スカベンジャーの添加率は0.04mol%以上5mol%以下が好ましく、より好ましくは0.1~1mol%である。発生したZnO等は各工程における高温条件下で除去されること、極微量の残留においても光学特性に影響しにくいことの利点がある。

## 【0037】

(精製工程)

混合されたフッ化物原料を各段の大きさを所望の寸法とした多段ルツボに入れて溶融した後、結晶化する。

## 【0038】

溶融温度はフッ化物の融点以上であればよいが、好ましくは1390~1450℃である。

## 【0039】

温度測定には白金からなる熱電対(不図示)を用いた。熱電対はルツボの外壁近傍よりルツボ温度を測定するが本発明者が詳細に検討した結果、測定温度が1380~1450℃の範囲にあることが好適であることが分かった。

## 【0040】

即ち、1380℃以下では、ルツボ内のフッ化物原料の実際の温度は低く、それが融点近い温度の場合、原料が完全に融解するまでに長い時間を必要とし、生産性の向上を図ることができない。また、1450℃以上では、フッ化物原料の気化が激しく、原料損失による生産性の低下を避けることができない。

## 【0041】

各段の溶融液の高さは50mm以下とすると添加したスカベンジャーやその反応生成物、その他の不純物等は容易に放出される。

## 【0042】

結晶化は溶融したフッ化物を徐冷却して行う。ここで得られるフッ化物は単結晶である必要はなく多結晶で十分である。こうして得られたフッ化物結晶はその表層を1~2mm程度除去する。なお、結晶化させる際、ルツボを引き下げながら冷却して結晶化させてもよい。この場合、不純物はより効果的に除去される。

## 【0043】

## (結晶成長工程)

結晶成長工程では、まず精製したフッ化物結晶を精製用ルツボより大きな径の成長炉用ルツボに1又は2以上重ねて入れる。精製炉用ルツボで得られたフッ化物結晶の大きさ(直径)が成長炉用ルツボの大きさ(直径)の0.9~0.95倍となるように、つまり、精製炉用ルツボで得られたフッ化合物の大きさ(直径)と、成長炉用ルツボの大きさ(直径)との比が1:1.05~1:1.1とするのが好ましい。前述したようにルツボ表面は微妙な凹凸があるため、精製炉用ルツボからフッ化合物結晶をとり出しやすい。そして、とり出したフッ化合物結晶を粉碎することなく成長炉用ルツボに入れることができる。

## 【0044】

この結晶成長工程でも、成長炉ルツボにフッ化物結晶とともにスカベンジャーを入れて、酸化カルシウムを除去するとよい。

## 【0045】

図3は、結晶成長工程に用いられる成長炉を示す模式図である。図3において、301は成長炉のチャンバー、302は断熱材、303はヒーター、304はルツボ、305はフッ化物、306はルツボ引き下げ機構である。

## 【0046】

なお成長炉ルツボも、精製炉ルツボと同様に、図4に示すような多段ルツボとするのが好ましく、原料中の不純物、スカベンジャー反応物等が効率よく排除され、最終的に得られる結晶中の不純物は一層抑えられ、透過率の高い結晶を得る

ことができる。

【0047】

図4 (a) は本発明の最も単純な構成の多段ルツボを示している。

【0048】

本発明において、各段のルツボの内部高さは作製される結晶ブロックの高さが10mm以上50mm以下となるように、原料の形態に応じて決めるのが好ましい。特に、図4 (b)、(c) のように各段のルツボ間に接続穴402を設けた構造では、結晶ブロックの高さがルツボの内部高さとなるので、ルツボの内部高さは10mm以上50mm以下とするのが好ましい。50mm以下とすることで、結晶内部に残留しやすいスカベンジャーの金属元素や酸素等の不純物が効率よく外部に排出され、結晶中のこれら不純物濃度を一層低下させることができる。一方、10mm以上とすることで、欠陥密度の一層少ない結晶とすることができる。つまり、劈開面のエッチピット密度による欠陥評価によれば、結晶底面付近に著しく、その影響を減少させるためには、10mm以上にすることが望ましい。

【0049】

また、ルツボの内部高さを、作製しようとする光学部品の厚さに合わせておけば、後の切断工程を省略でき、生産性は向上する。なお、各段のルツボ内部高さは同一とする必要はなく、異なる内部高さのルツボを積層してもよい。

【0050】

図4 (b) のルツボは、各段のルツボ底面の中央部に接続穴402を設けたものである。この穴を通して、材料を溶融する際に溶融液が下段のルツボに落下して各段が連続することになる。この接続穴402の大きさは、融液が表面張力に打ち勝って下段に落下できるよう1~5mm径とするのが好ましい。

【0051】

結晶化は最下段から進み、その際、この接続穴402の結晶が種となって、上の段の結晶成長が順に起こり、結晶性の優れた結晶が得られる。

【0052】

なお、ルツボ内部のガスは、各段の重ね合わせ部404から外部へ抜け出る。

ルツボの材質を、例えば、黒鉛のように熔融液に濡れない材料を選択することにより、この重ね合わせ部から熔融液が漏れることはない。但し、ルツボ段数を増やしていくと下の段では圧力は大きくなり漏れる場合もあるため、図に示すように重ね合わせ部に段差を設けるのが好ましい。

【0053】

図4(c)の構造は、さらに、底面周辺部にガス抜き穴403を設けたものである。このガス抜き穴により、不純物ガスの排出は一層容易となり、より高純度の結晶を得ることができる。なお、ガス抜き穴403の大きさは、上記接続穴402よりも小さな径とするのが好ましく、対称の位置に設けるのが好ましい。

【0054】

そして、1390～1450℃程度までルツボを加熱してフッ化物を熔融した後、0.1～5.0 mm/h位の速度でルツボを降下させる。特に、積極的に冷却するわけではないが、ルツボの降下とともにフッ化物は部分的に温度が低下していくことで結晶化する。

【0055】

(アニール工程)

続いて、結晶成長したフッ化物結晶を熱処理する。このアニール工程では、ルツボを900～1000℃に加熱する。加熱時間は20時間以上とするのが望ましい。

【0056】

図5は、アニール工程に用いられるアニール炉を示す模式図である。図5において、501はアニール炉のチャンバー、502は断熱材、503はヒーター、504はルツボ、505はフッ化物結晶である。

【0057】

(加工)

その後は、必要とされる光学物品の形状(凸レンズ、凹レンズ、円盤状、板状等)に整形する。又、必要に応じて、反射防止膜をフッ化物結晶の光学物品表面に設けるとよい。反射防止膜としては、フッ化マグネシウムや酸化アルミニウム、酸化タンタルが好適に用いられ、これらは抵抗加熱による蒸着や電子ビーム蒸

着やスパッタリングなどで形成できる。本発明により得られた光学物品は水をほとんど含まない為に反射防止膜の密着性も優れたものとなる。

## 【0058】

こうして得られたレンズを各種組み合わせれば、エキシマレーザー、特に Ar F エキシマレーザーに適した光学系を構成できる。そして、エキシマレーザー光源と、フッ化カルシウムからなるレンズを有する光学系と、基板を移動させ得るステージとを組み合わせ、露光装置を構成できる。

## 【0059】

以下では、本発明の光学物品が用いられた露光装置について説明する。

## 【0060】

露光装置としては、レンズ光学系を用いた縮小投影露光装置、レンズ式等倍投影露光装置が挙げられる。

## 【0061】

特に、ウェハー全面を露光するために、ウェハーの1小区画（フィールド）を露光してはウェハーを1ステップ移動させて隣の1フィールドを露光する、ステップ・アンド・リピート方式を採用したステッパーが望ましい。勿論、マイクロスキャン方式の露光装置にも好適に用いられる。

## 【0062】

図8に本発明の露光装置の構成概略図を示す。同図において21は照明光源部であり、22は露光機構部であり、21、22は別個独立に構成されている。即ち両者は物理的に分離状態にある。23は照明光源で、例えばエキシマレーザーのような高出力の大型光源である。24はミラーであり、25は凹レンズ、26は凸レンズであり、25、26はビームエキスパンダーとしての役割を持っており、レーザーのビーム径をおおよそオプティカルインテグレータの大きさに拡げるものである。27はミラーであり、28はレチクル上を均一に照明するためのオプティカルインテグレータである。照明光源部21はレーザー23からオプティカルインテグレータ28までで構成されている。29はミラーであり、30はコンデンサレンズでオプティカルインテグレータ28を発した光束をコリメートする。31は回路パターンが描かれているレチクル、31aはレチクルを吸着保持する

レチクルホルダ、32はレチクルのパターンを投影する投影光学系、33は投影レンズ32においてレチクル31のパターンが焼付けられるウエハである。34はXYステージでありウエハ33を吸着保持し、かつステップアンドリピートで焼付けを行う際にXY方向に移動する。35は露光装置の定盤である。

## 【0063】

露光機構部22は、照明光学系の一部であるミラー29から定盤35までで構成されている。36は、TTLアライメントに用いられるアライメント手段である。通常露光装置は、この他にオートフォーカス機構、ウエハ搬送機構等々によって構成されこれらも露光機構部22に含まれる。

## 【0064】

図9は、本発明の露光装置に用いられる光学物品の一例であり、図8に示す露光装置の投影光学系に用いられるレンズである。このレンズアセンブリはL1～L11の11枚のレンズをお互いに接着することなく組みあわせて構成されている。そして、本発明の蛍石からなる光学物品は、図8、図9に示すレンズやミラーとして、或いは不図示ではあるがミラー式露光装置のミラーやレンズとして用いられる。より好ましくは、レンズ又はミラーの表面に反射防止膜または増反射膜を設けるとよい。

## 【0065】

また本発明のフッ化物結晶からなる光学部品は、プリズムやエタロンとして使用することが出来る。

図10(a)と(b)は本発明のフッ化物結晶からなる光学部品を用いたエキシマレーザー発振器の構成を模式的に表した図である。

## 【0066】

図10(a)が示すエキシマレーザー発振器は、エキシマレーザーを発光させ共振させるための共振器83と、該共振器83から出たエキシマレーザーを絞る絞り穴82と、エキシマレーザーの波長を単波長化させるためのプリズム84と、エキシマレーザーを反射させるための反射鏡81とから構成される。

## 【0067】

また図10(b)が示すエキシマレーザー発振器は、エキシマレーザーを発光



させ共振させるための共振器 83 と、該共振器 83 から出たエキシマレーザーを絞る絞り穴 82 と、エキシマレーザーの波長を単波長化させるためのエタロン 85 と、エキシマレーザー光を反射させるための反射鏡 81 とから構成される。

【0068】

本発明のフッ化物結晶からなる光学物品をプリズムやエタロンとして装置内に設けたエキシマレーザー光発振器は前記プリズムやエタロンを介してエキシマレーザーの波長をより狭くすることが出来、言い換えればエキシマレーザーを単波長化することが出来る。

【0069】

この露光装置を用いて、エキシマレーザー光をレチクルのパターンを介して基板上の光増感型レジストに照射すれば、形成すべきパターンに対応した潜像が形成できる。

【0070】

【実施例】

本発明のフッ化物結晶の製造装置について、実施例をあげて具体的に説明する。

【0071】

〔実施例 1〕

本実施例においては、図 6 に示す手順に従い、フッ化カルシウムの結晶を作製した。以下に工程ごとに説明する。

【0072】

(調合、混合工程)

容器に粉末のフッ化カルシウム原料を入れ、スカベンジャー ( $ZnF_2$ ) を原料の 0.08 mol % 計量し原料の入った容器に入れた。なお、容器の大きさは原料の約 2 倍の容積のものを用いた。容器を、約 1 時間回転して、原料とスカベンジャーを混合した。

【0073】

(精製工程)

図 2 に示す精製炉を用いて、原料の精製を行った。

【0074】

ルツボには、図1 (a) で示した多段ルツボを用いた。ルツボは3段のものを  
用いた。

【0075】

各段のルツボに調合済みの原料を充填し、ルツボを精製炉にセットし、チャン  
バー201内を真空排気して原料205中の水分を除去した。

【0076】

原料が融解する温度まで真空度を  $5 \times 10^{-4}$  Torr 以下に保つようにして、  
ヒーター203によりルツボ204を加熱した。原料は1390~1450℃で  
融解した。ルツボ内に充填した材料は全て完全に融解させた。

【0077】

融解する温度に達したら真空度が  $2 \times 10^{-6}$  Torr 以下になるまで保持した  
。

【0078】

その後、ヒーターの電源を切り冷却し、室温程度まで冷却した後、各段からフ  
ッ化物結晶を炉から取り出して、表層を1mm程度除去した。

【0079】

(結晶成長工程)

次に、図3に示す成長炉を用いてフッ化カルシウムの結晶成長を行った。

【0080】

スカベンジャーである  $ZnF_2$  をルツボ304に投入し、さらに精製した結晶  
ブロックをルツボ各段に複数積み重ねて配置し、このルツボを成長炉にセットし  
た。なお、 $ZnF_2$  スカベンジャーの量は精製した結晶ブロックの0.02mo  
1%とした。

【0081】

チャンバー301内を真空排気して結晶305中の水分を除去し、ヒーター3  
03にてルツボを加熱した。ここで、結晶が融解する温度まで真空度を  $5 \times 10^{-4}$   
Torr 以下に保つように加熱した。結晶は1390~1450℃で融解した  
。ルツボ内に充填した結晶を全て完全に融解させた。

【0082】

融解する温度に達したら真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr 以下になるまで保持した。さらに、温度が安定状態に達してから10時間程度保持した。

【0083】

その後、引き下げ機構306にてルツボを約2 mm/hの速度で下部へ移動させた。ルツボが下がりきった時点でヒーター303への印加電圧を、温度降下速度が約100℃/h以内になるように、徐々に下げた。

【0084】

その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化カルシウム結晶(50 mm厚)を取り出した。

【0085】

(アニール工程)

図5に示すアニール炉を用いて、フッ化カルシウム結晶の熱処理を行った。取り出した結晶をアニール用のルツボ504にセットし、結晶とルツボとの隙間に結晶に対して0.04 mol %のスカベンジャーである $ZnF_2$ をほぼ均一に撒き、チャンバー501内を真空排気してゆっくりと加熱した。温度スケジュールは以下の通りである。

【0086】

室温→900℃ (上昇速度+100℃/h)

900℃で保持(20 h)

900℃→室温 (降下速度-6℃/h)

室温程度まで冷却した後、結晶を炉から取り出した。

【0087】

以上のようにして作製した結晶を厚さ10 mmに切断して研磨した。

【0088】

[実施例2]

本実施例では、実施例1の精製炉のルツボの代わりに、図1(b)に示すルツボを用いた以外は、実施例1と同様にして、フッ化物結晶を作製した。なお、ガス抜き穴は、直径3 mmのものを対称に8カ所設けたものである。

【0089】

【実施例3】

本実施例では、成長炉用ルツボとして、図4（b）の構造の多段ルツボを用いた以外は、実施例1と同様にして、フッ化物結晶を作製した。

【0090】

【実施例4】

本実施例では、成長炉用ルツボとして、図4（b）の同様の構造のルツボを用いた以外は、実施例2と同様にして、フッ化物結晶を作製した。

【0091】

【従来例】

比較のため、図11を用いて説明した従来の製造工程をもとに不純物ガスを除去する工程を省いて作製したブロックを粉碎し、これを原料とし、結晶成長させた以外は実施例1と同様にしてフッ化カルシウム結晶を作製した。

実施例1～4及び従来例で作製した蛍石の分光透過率を図7に示す。

【0092】

実施例1と従来例との比較から明らかなように、精製炉のルツボにガスが通過し得るすき間がルツボ間に存在する多段式ルツボを用いることにより、最終的に得られる結晶の短波長域での透過率は高くなることが分かる。また、精製炉のルツボ側面にガス抜き穴を設けた実施例2では、分光透過率は一層向上することが分かった。

【0093】

さらに、成長炉のルツボをも多段として作製した実施例3及び4の分光透過率は、対応する実施例1及び2に比べ、さらに高い透過率が得られることが分かった。

【0094】

【発明の効果】

本発明によれば、スカベンジャーその他の不純物ガスを結晶中から効率よく排除できるため、透過率の高いフッ化物結晶を得ることができる。

【0095】

従って、短波長で高出力の光を長期間繰り返し照射した場合であっても、透過率特性が劣化し難い、信頼性の高いフッ化物結晶を提供することが可能となる。

【0096】

また、本発明によれば、精製した結晶をそのまま成長炉に充填できるため、生産性を上げることができ、低コストで光学物品を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のフッ化物結晶製造装置の精製炉に用いるルツボの一例を示す模式的断面図である。

【図2】

本発明に好適な精製炉の一例を示す模式的断面図である。

【図3】

本発明に好適な結晶成長炉の一例を示す模式的断面図である。

【図4】

本発明に好適な成長炉ルツボの一例を示す模式的断面図である。

【図5】

本発明に好適なアニール炉の一例を示す模式的断面図である。

【図6】

本発明に好適な結晶製造工程のフローチャートである。

【図7】

蛍石の分光透過スペクトルである。

【図8】

本発明の光学部品を用いた露光装置を模式的に表した図である。

【図9】

本発明の光学部品を用いた露光装置の投影光学系である。

【図10】

本発明の光学部品を用いたエキシマレーザー発振器を模式的に表した図である。

【図11】

従来の蛍石製造工程を示す概念図である。

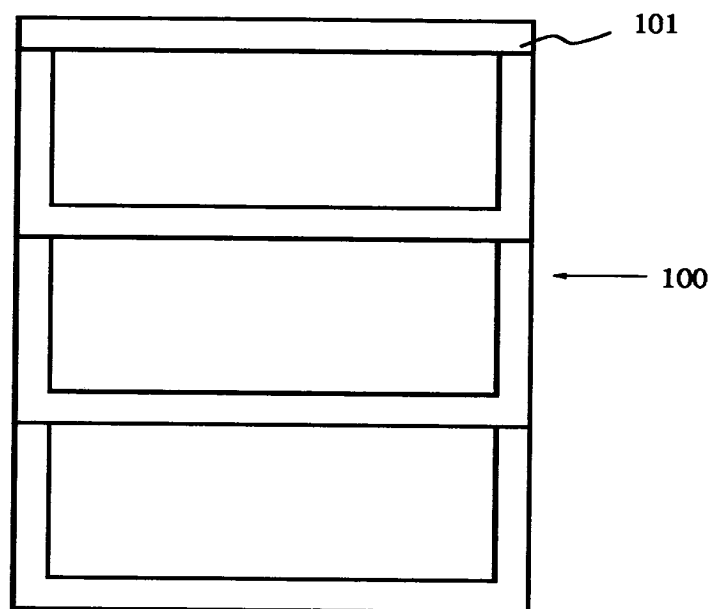
【符号の説明】

- 100 ルツボ、
- 101 ルツボ蓋、
- 103 ガス抜き穴、
- 201 精製炉のチャンバー、
- 202 断熱材、
- 203 ヒーター、
- 204 ルツボ、
- 301 成長炉のチャンバー、
- 302 断熱材、
- 303 ヒーター、
- 304 ルツボ、
- 305 ルツボ引き下げ機構、
- 400 成長炉ルツボ、
- 401 ルツボ蓋、
- 402 接続穴、
- 403 ガス抜き穴、
- 404 重ね合わせ部、
- 501 アニール炉のチャンバー、
- 502 断熱材、
- 503 ヒーター、
- 504 ルツボ、
- 505 フッ化物、
- 21 照明光源部、
- 22 露光機構部、
- 23 照明光源、
- 24 ミラー、
- 25 凹レンズ、

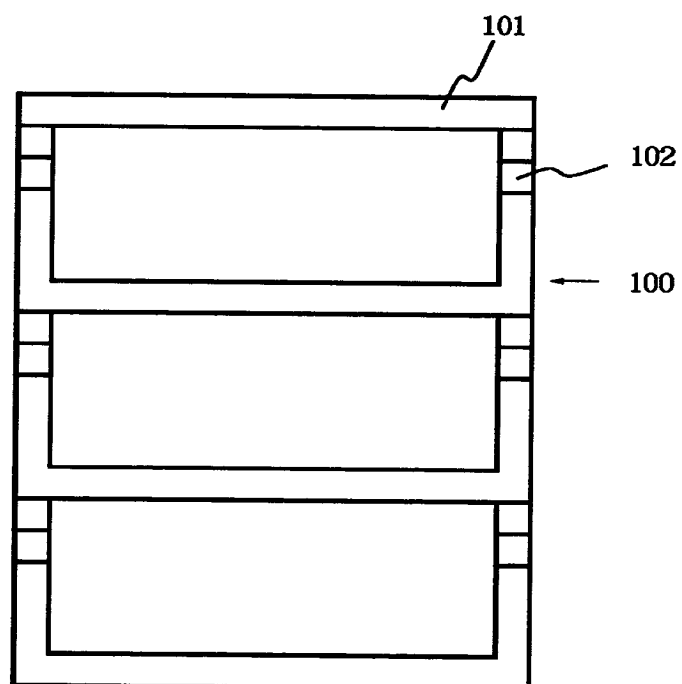
- 26 凸レンズ、
- 27 オプティカルインテグレーター、
- 29 ミラー、
- 30 コンデンサーレンズ、
- 31 レチクル、
- 31a レチクルホルダ、
- 32 投影光学系、
- 33 ウエハ、
- 34 XYステージ、
- 35 定盤、
- 36 アライメント手段、
- L1~L11 レンズ、
- 81 反射鏡、
- 82 絞り穴、
- 83 共振器、
- 84 プリズム、
- 85 エタロン。

【書類名】 図面

【図 1】



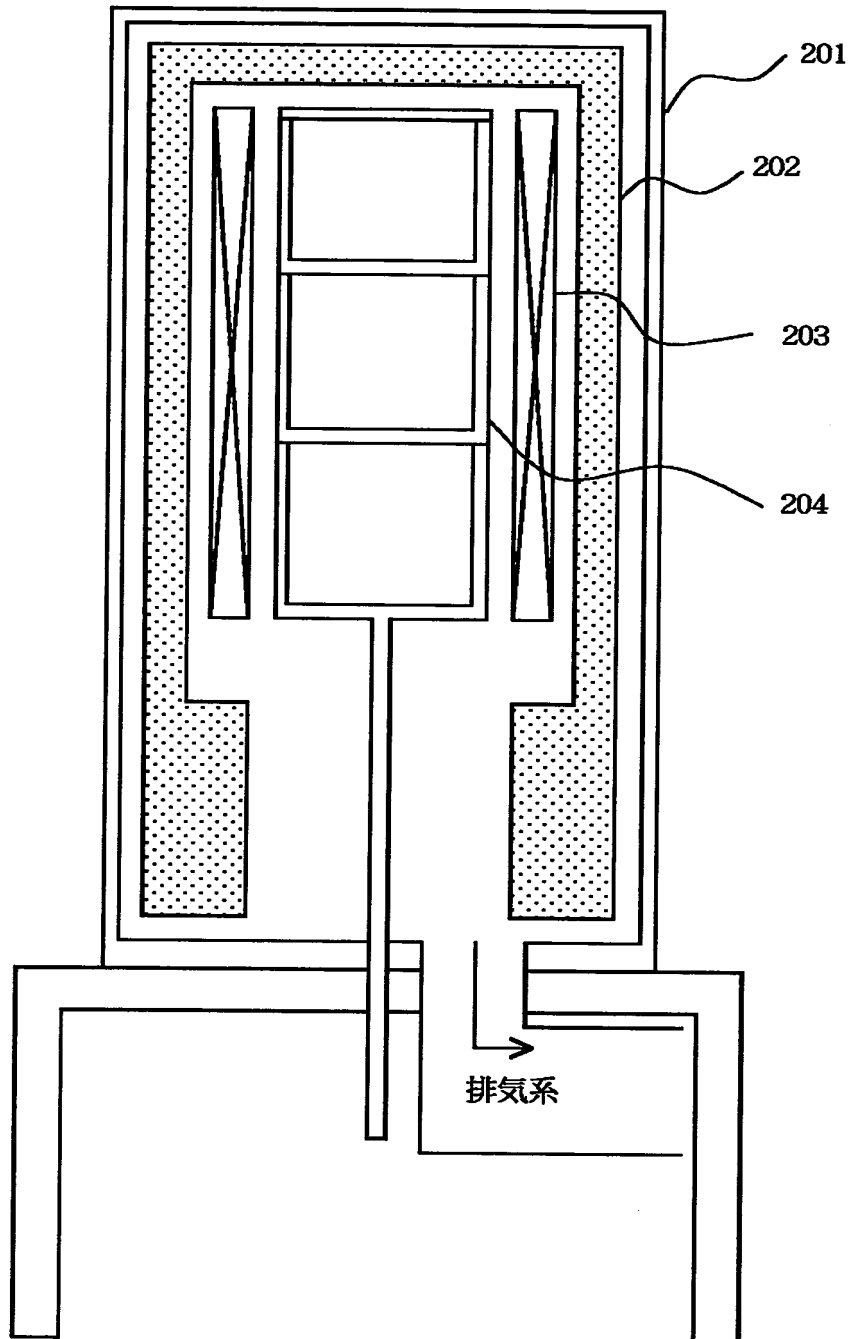
( a )



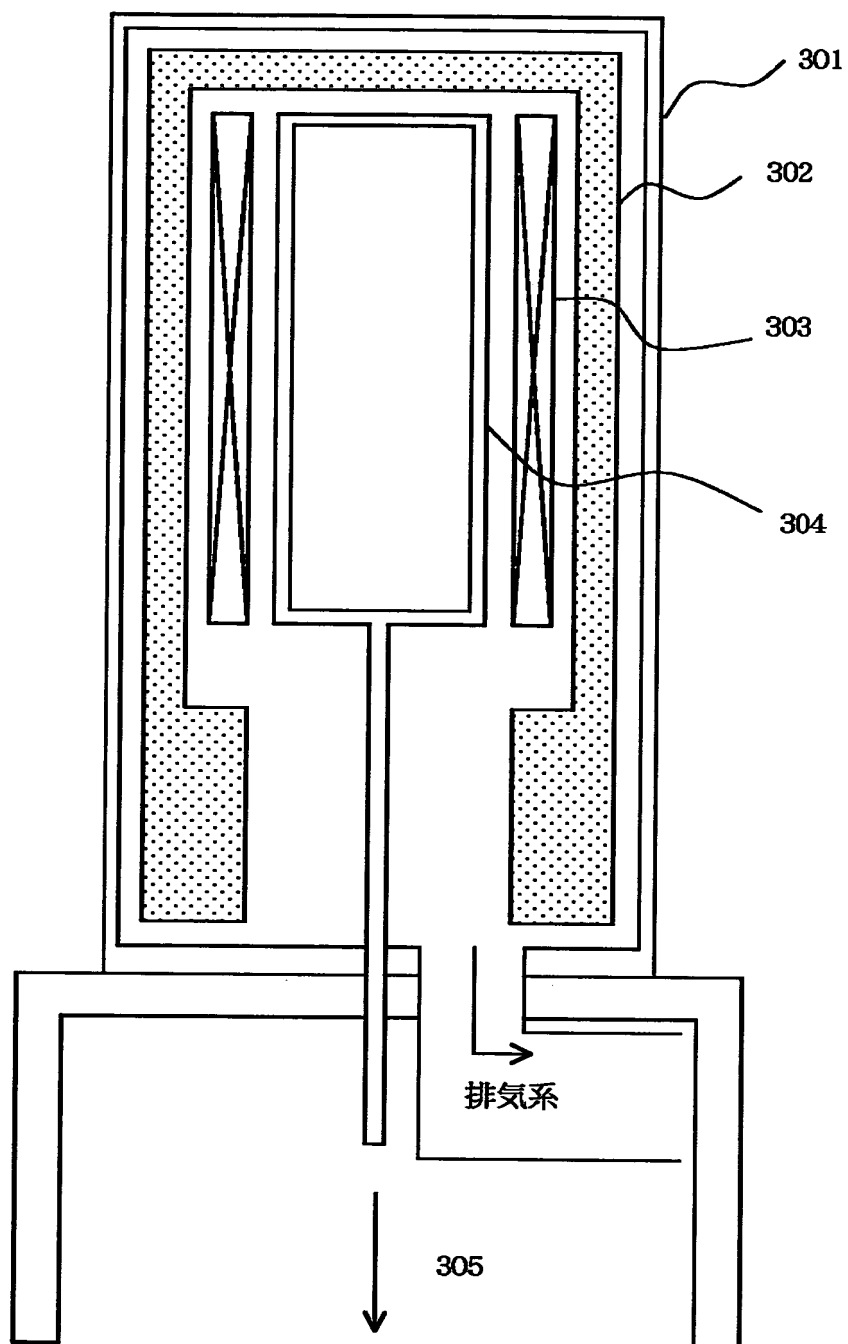
( b )



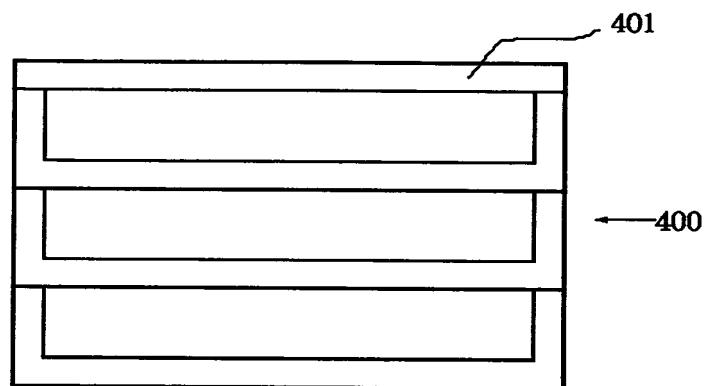
【図 2】



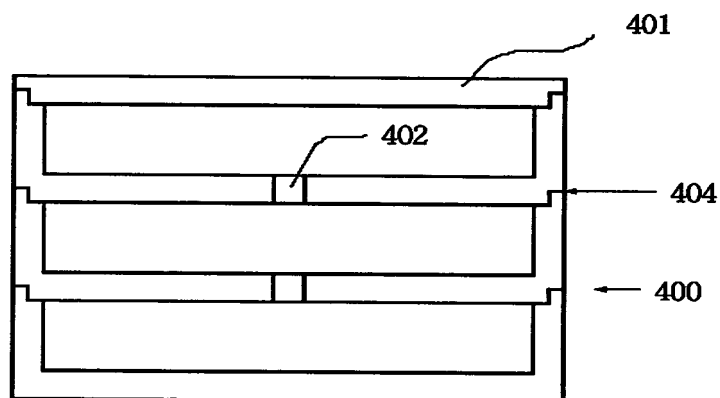
【図 3】



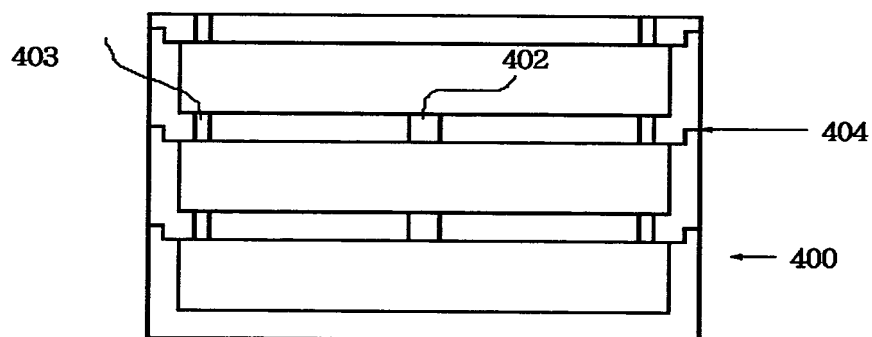
【図 4】



( a )

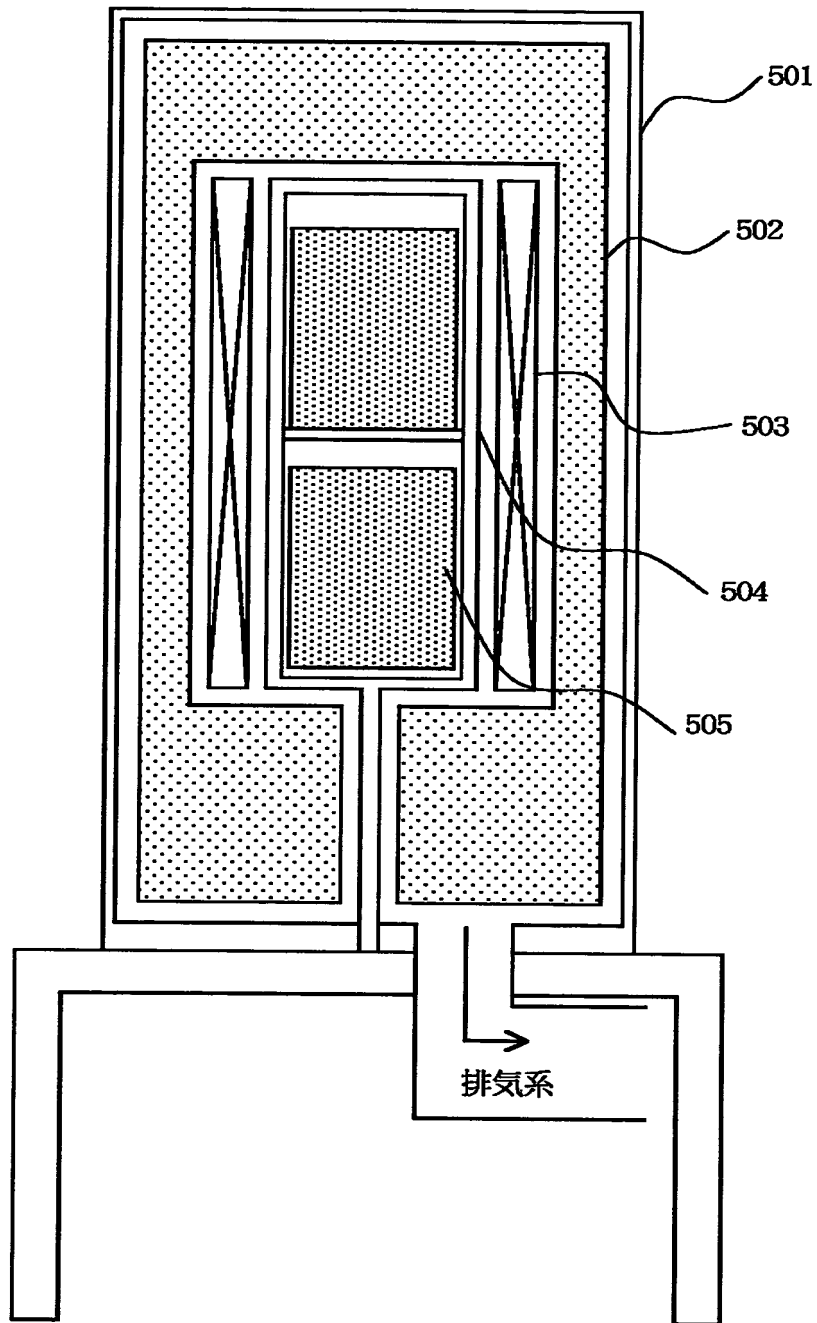


( b )

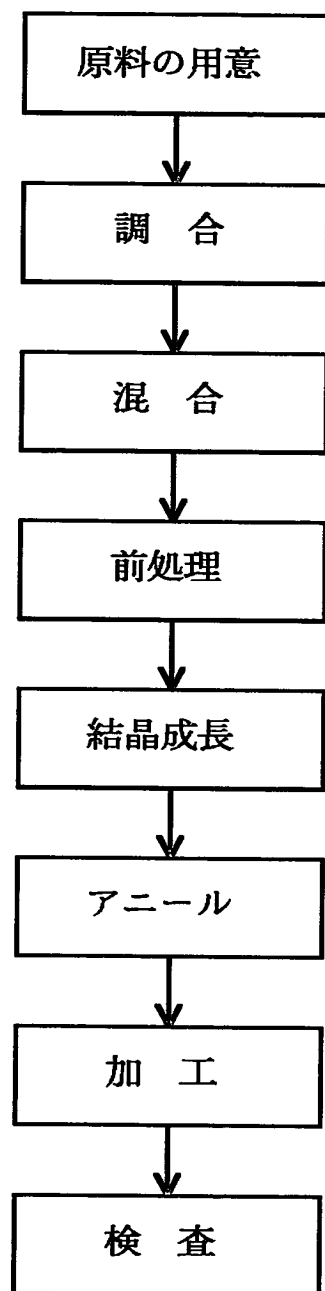


( c )

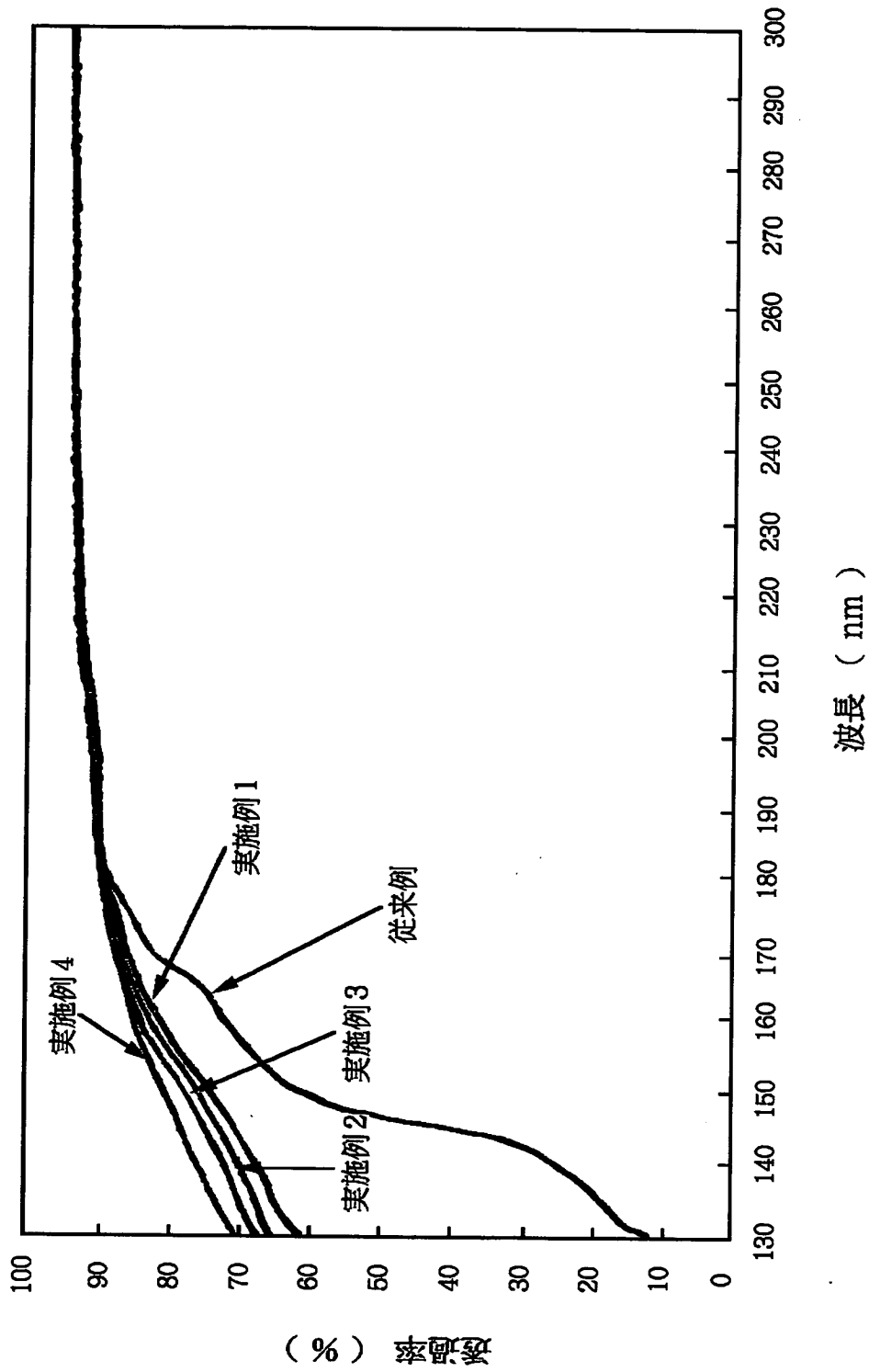
【図5】



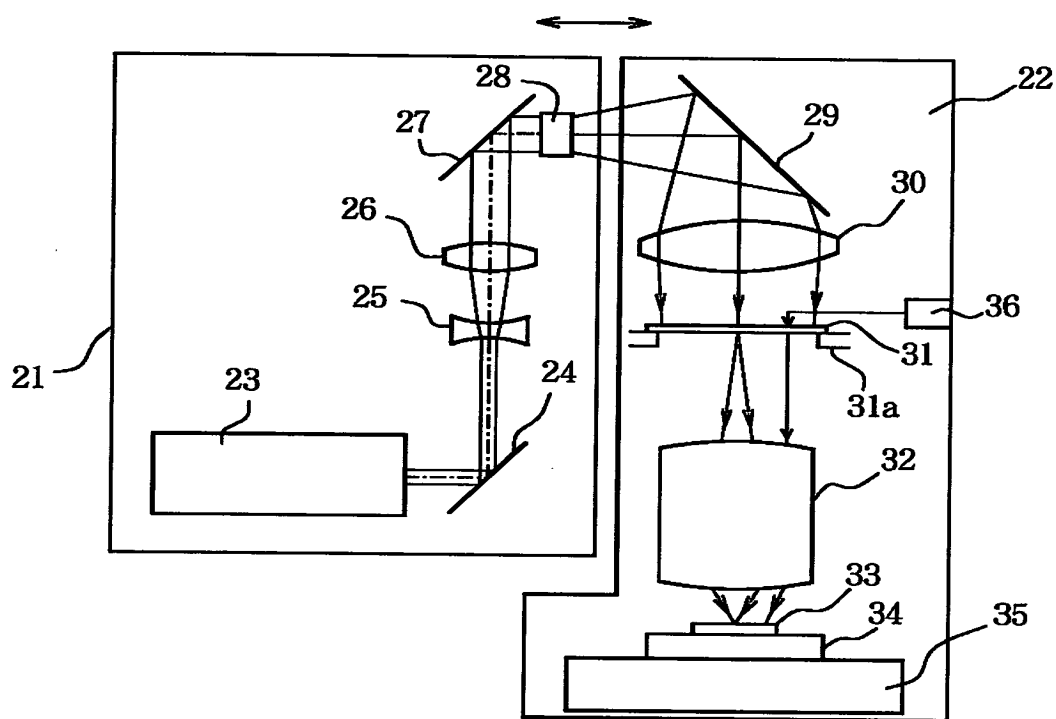
【図6】



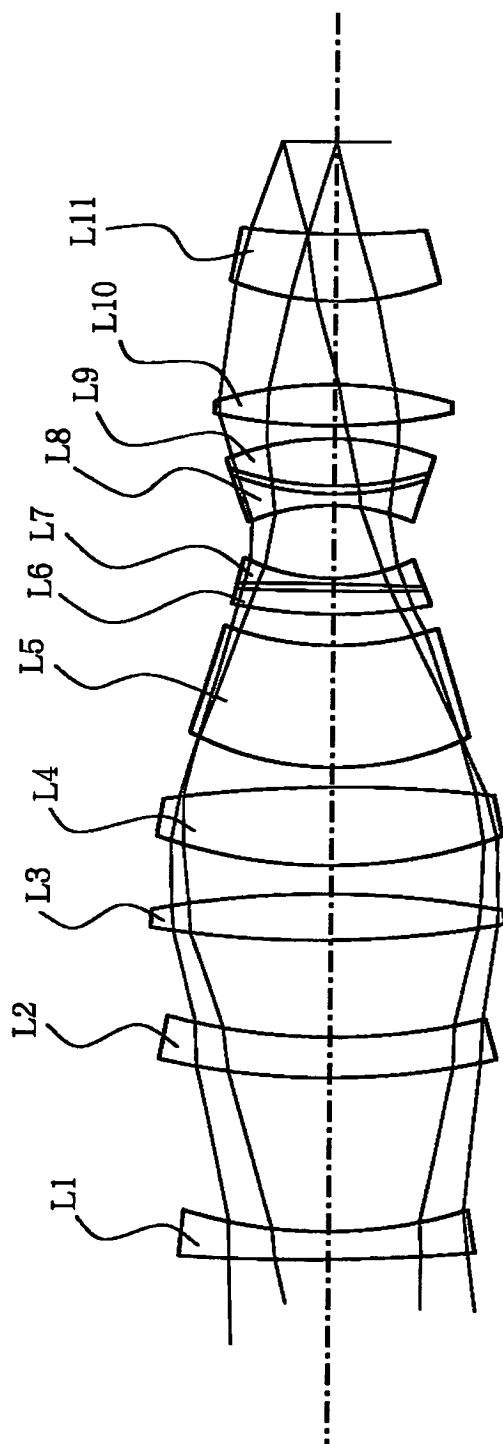
【図 7】



【図 8】

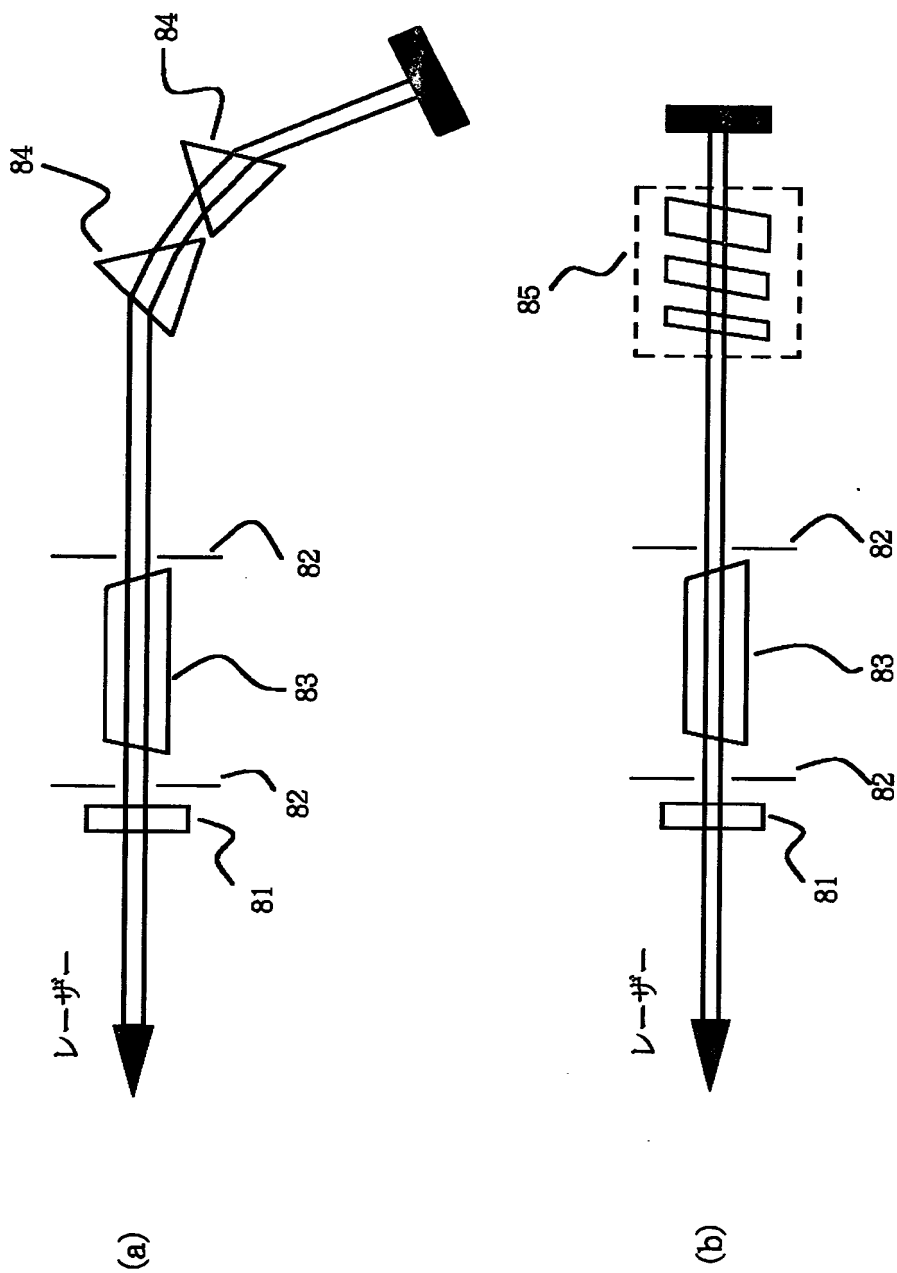


【図9】

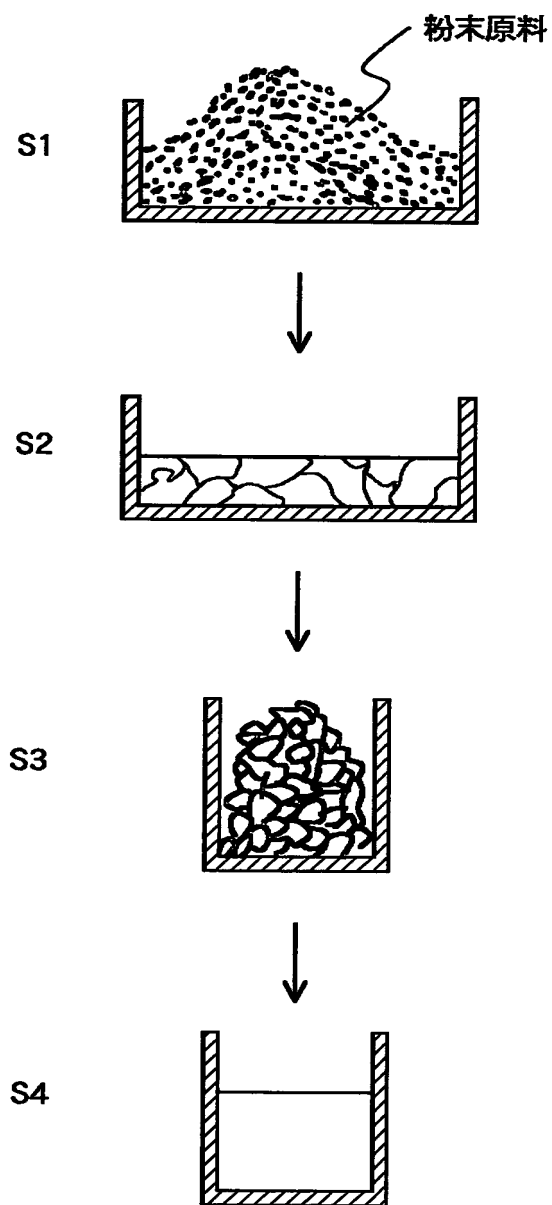




【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、結晶中に残留する不純物やスカベンジャー等を効率良く除去し、透過率の高いフッ化物結晶を製造し得るフッ化物結晶の製造装置及び製造法並びに成長用のルツボを提供することを目的とする。

【解決手段】 原料にスカベンジャーを添加し、原料精製を行なう工程において、原料精製に用いるルツボを複数に分割し多段にしたことを特徴とする。

また、記ルツボの側壁部にガス抜き穴を設けたことを特徴とする。

また、本発明のルツボは、側壁部にガス抜き穴を少なくとも2以上有することを特徴とする。また、底面中心部に接続穴を有するルツボであって、側壁部にガス抜き穴を少なくとも2以上有することを特徴とする。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100088096

【住所又は居所】 東京都千代田区九段南4-5-11 富士ビル2階

【氏名又は名称】 福森 久夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社